

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-202705

⑬ Int.Cl.⁴

B 01 D 13/00

識別記号

庁内整理番号

Z-7917-4D

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 共沸混合物の分離方法

⑯ 特 願 昭59-57272

⑰ 出 願 昭59(1984)3月27日

⑱ 発 明 者 牧 原 洋 広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社
広島研究所内
⑲ 発 明 者 森 一 剛 広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社
広島研究所内
⑳ 発 明 者 常 吉 紀 久 士 広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社
広島研究所内
㉑ 発 明 者 丹 羽 健 祐 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号 三菱重工業株式会
社内
㉒ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号
㉓ 復代理人 弁理士 内 田 明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

共沸混合物の分離方法

2. 特許請求の範囲

共沸混合物を分離する方法において、蒸留工程と同工程から発生する共沸組成か又はそれに近い組成を有する蒸気を、毛管凝縮作用を有する素材で作つた機能膜を用いて共沸組成以上に凝縮する工程とを組合わせることによつて、共沸組成よりも凝度の高い組成に凝縮することを特徴とする共沸混合物の分離方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、エタノール-水系、1-プロパノール-水系、2-プロパノール-水系などのアルコール水溶液系に代表されるような共沸混合物の分離方法の改良に関する。

従来、この種の共沸混合物は、第3の成分をエントレーナとして添加して、二成分系の共沸点に由来する蒸留分離上の困難性を回避する、いわゆる共沸蒸留法(平田、頼実共著“蒸留工

学ハンドブック”朝倉書店(1966))が採用されている。さらに近年、共沸蒸留法に代わる方法として、膜分離法と蒸留法とを組合わせて、エントレーナが不要となるエタノール-水系の分離法が提案(浅井、木村、石川、平田:化学工学協会第48年会0312、京都(1983))されている。

本発明は、蒸留法に膜分離法を折り込む方法であるが、従来法には見られない特徴と性能を有する新しい方法である。

本発明の説明に先立ち、膜を応用するところの、従来法の概要と欠点について述べる。第1図は、水-エタノール混合物を分離する方法として、従来提案されている方法である。第1図において、1は蒸留塔、2は膜分離装置であり、3、4は各々凝縮器、蒸発器である。

第1図において、分離すべき混合物11を蒸留塔1に供給し、蒸留塔の塔頂蒸気流12は凝縮器3を介して液化し、一部は還流液13として塔頂に戻すと共に、残りの部分14は次工程

に送る。また塔底液流17は蒸発器4を介して液流19として抽出すると共に、一部は蒸発させ蒸気流18として塔底に戻す。上述の工程で凝縮器3の出口液13、14は共沸組成に近い組成となつてゐるが、通常の蒸留では操作条件を変え、段数を増やしても共沸組成以上の濃縮は無理である。そこで、液流14をパーペレーション法（透過蒸留法）を応用した膜分離装置2に供給することによつて、共沸組成以上に濃縮するものである。

すなわち、パーペレーション法（膜の片側が液相で、反対側が低圧であり、液中の成分が蒸気となつて透過する方法）であるから、膜分離装置への供給流14は液状であり、一般に水分子の膜中透過性が高いことから、エタノールを膜未透過流16に濃縮させ、他方水は膜透過流15に濃縮させて蒸留塔1に還流している。この従来法で用いられるパーペレーション法用の膜は、酢酸セルロースやポリフェニレンオキサイドなどである。また、アルコールの方

を選別的に透過させるシリコンゴム膜を用いても同様の効果があることが知られている。いずれにしても、これらの膜は非多孔質膜（溶解、拡散形）と呼ばれるもので、先ず分離すべき成分の分子が片側から膜中に溶解し、次いで膜内を拡散して反対側に至り、ここで放散することにより分離を行うものである。

しかしながら、第1図に示した従来の方法では、膜の選択性は分離係数で100程度の値も期待できるが、透過速度が遅く、蒸留塔に比較して大型の（透過面積の大きい）膜分離装置が必要となり、ひいては分離コストの増大となつてゐる。また、従来法では膜分離工程に液を供給し、膜を通して液成分を選別的に蒸発させてゐるため、膜分離工程では液の蒸発潜熱を供給する必要がある。

本発明は、従来膜には見られない機能を有する新しいタイプの分離膜、すなわち毛管凝縮作用を有する素材で作つた機能膜を蒸留法に組み合わせ、共沸混合物の分離・濃縮方法を提

供するもので、その特徴とするところはガス状で供給してガス状で分離後の流れを得る上記機能膜（以下、分離膜）を用いて、共沸組成以上の濃縮を可能ならしめたところにあり、従来の膜と比較し、分離係数はほぼ同等であるが、透過速度は約10倍も大きいと言える。また膜を通じて、正味の相変化は生じないため熱の供給も不要である。

この膜の製法と性質は、既に本発明者らの昭和59年2月27日付特許出願に係る「凝縮成分分離用セラミック膜の製造方法」と「凝縮成分分離用セラミック膜の製造法」に述べられている。この種の膜の製造法の一例としては、発泡シリカ、焼結アルミナ及びムライトなどの比較的大きな細孔（通常細孔直径1000Å以上）を有する任意の形状の多孔質基材にアルミニウムアルコラート又はアルミニウムキレート化合物を加水分解して得たペーマイトゾル（ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ ）を含浸した後乾燥及び焼成を行つて多孔質のアルミナ（ Al_2O_3 ）を生成させるか、上記の操作

により細孔径が小さくなつた細孔に有機溶剤に溶解したアルミニウムアルコラートまたはアルミニウムキレートを含浸させ有機溶剤を揮発除去した後、細孔内のアルミニウムアルコラートまたはアルミニウムキレートを水蒸気により加水分解してペーマイトゾルとした後、乾燥、焼成することによつて、このペーマイトゾルをさらに多孔質アルミナに変えるという方法がある。

この方法で作つた膜は、分離すべき凝縮性成分を、膜内部の細孔内に吸着し、毛管凝縮を起させ、液状で細孔内を移動させ、膜の他端で蒸発させる機能を有する。従つて、毛管凝縮効果により、ガス混合物の露点よりも高い温度でも、分離すべき凝縮性成分を毛管内に凝縮させることが可能であり、また膜内の細孔には液が充満した状態となるため、 O_2 や H_2 のようなガスが膜を透過するのを防止することができる。すなわち、凝縮成分以外のガスを封じ込めることができる（以下に、この膜を凝縮成分分離膜と呼ぶ）。

このように、凝縮成分分離膜の特徴は、多孔質膜であつて、操作する温度、圧力下で、細孔内での毛管凝縮が生じるように細孔径を調整した膜である。

毛管凝縮を起す細孔半径を表わす理論式としては、

$$r = \frac{-2\sigma M}{\rho R T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}$$

のケルビン式が知られている。

ここで、 r = 細孔半径 (cm)

σ = 液体の表面張力 (dyne/cm)

M = 気体の分子量 (g/g-mol)

ρ = 液体の密度 (g/cm³)

R = 気体定数 8.314×10^7

(erg/deg·g-mol)

T = 温度 (deg K)

P = 気相中の分圧 (Torr)

P_0 = 温度 T における飽和蒸気圧

(Torr)

例えば、分圧 2 atm の水蒸気が 200℃ で毛

管凝縮を起すための細孔半径を上式で計算すると、3 Å のオーダーとなる。

このような毛管凝縮を起し得る多孔質膜は、一般に比較的大きな細孔半径 (50~1000 Å) を有する多孔質基材 (例えば、アルミナ、シリカ、チタニア等、およびこれらの混相などのセラミックスのほか、各種の焼結金属、焼結ガラス等) の上に、さらに小さい細孔半径 (2~50 Å) を有する薄膜を形成させたものである。

この薄膜の形成法として、前述の先願方法 (すなわち、溶液中のコロイド状のゾルを上記基材に含浸させて焼成する方法) の他に、Chemical Vapor Deposition を適用する方法 (例えば、 Al_2O_3 の蒸気を上記基材に蒸着させ、その後酸化処理し、 Al_2O_3 の薄膜とする方法)、Physical Vapor Deposition を適用する方法 (例えば、 Al を上記基材に蒸着させて Al の薄膜を形成させる方法)、その他各種の方法が適用できる。

この膜を用いて、共沸点を形成する混合物を

分離した場合の特性を、蒸留の基礎物性である気液平衡特性と比較して、第5図に示す。第5図は、1-プロパノール-水系 (第5図中、×) および 2-プロパノール-水系 (第5図中、○) の特性であり、まず 1-プロパノール-水系に注目する。曲線①は、液相の組成 (注目成分のモル分率) (横軸) に対して、これと平衡にある気相の組成 (モル分率) (縦軸) をプロットしたもので、第5図中の角度 45° の対角線と曲線①とが交叉する点が共沸点すなわち、平衡にある気液両相の組成が同一になる点である。他方、膜に供給する 1-プロパノールと水の水蒸気混合物の組成 (注目成分のモル分率) (横軸) に対して、膜を透過しなかつたガスの組成 (モル分率) (縦軸) をプロットすると、曲線②のようになり、共沸点的な挙動は現われて来ない。したがつて、蒸留工程で出くわした共沸混合物又はそれに近い混合物を、上記の膜を利用すれば難く共沸点を越えることが可能になる。なお、第5図中、曲線②は 2-プロパノール-水系の液相の組成 (注目成分のモル分率) (横軸) に対して、これと平衡にある気相 (モル分率) (縦軸) をプロットしたもので、上記 1-プロパノール-水系の場合と同様角度 45° の対角線との交点が共沸点である。曲線③は膜に供給する 2-プロパノールと水の水蒸気混合物の組成 (注目成分のモル分率) (横軸) に対して、膜を透過しなかつたガスの組成 (モル分率) (縦軸) をプロットしたもので、上記 1-プロパノール-水系の場合と同様共沸点的な挙動は現われていない。

以下に、この膜を応用した本発明方法の一実施例について第2図、第3図を用いて説明する。

第2図に示す本発明方法は、蒸留塔1の塔頂に、塔頂蒸気流12を処理する凝縮成分分離膜を用いた膜分離装置2を設置し、膜未透過流14の中に注目成分を共沸組成以上に濃縮する一方、膜透過流15の中には注目成分を減損させ、さらに凝縮器5で液化して塔頂還流液13

とするものであり、塔底まわりの作動は第1図に示す従来法と同一である。

第2図のフローで、得られる膜未透過液16の中の注目成分濃度が、所望の値に達しない場合には、この流れ16を第3図に示すようにさらに2段目の蒸留塔1*へのフィードとして蒸留し、塔頂蒸気流12*を凝縮器3*を介して液化後、一部を所望濃度の塔頂拔出流22とし、残りを塔頂還流液13*となし、第2塔の塔底部では塔底液流17*を蒸発器4*を介して一部を蒸発させて塔底供給蒸気液18*とし、残りの第2塔塔底拔出流19*は第1の蒸留塔1の塔頂還流液13*と共に第1の蒸留塔1の塔頂に還流すれば良い。第3図におけるこのほかの作動は、第2図と同様である。

次に、上述のような本発明による分離プロセスを、第4図に示す分離特性曲線（先の第5図に示したものと同様）上で説明する。第4図において、点線曲線Aは気液平衡関係で、点A・Bは共沸点を示し、実線曲線Bは凝縮成分分離膜

の分離特性である。点Pで示される組成の分離すべき混合物を第1の蒸留塔に供給し分離すると、塔底からは点P2で示される混合物（注目成分が濃縮）が得られ、塔頂からは点P1で示される組成の蒸気を得、これを凝縮成分分離膜で処理して点Qで示される組成の蒸気を得、さらにこの蒸気を第2の蒸留塔に供給して分離すると、塔頂から点P3で示される混合物（注目成分が濃縮）が得られる。

〔実施例〕

第2図に示した本発明によるフロースキームを用いて、下記の仕様によりエタノール水溶液を分離したところ、下記の通りの結果を得た。

- ・ 蒸 留 塔：オールダシロータイプ
25φ×20段
- 操作圧：常圧
- ・ 膜分離装置：アルミナ膜：細孔径5～20Å
- ・ 分離状況：供給液（エタノール25wt%）
塔底液（エタノール0.5wt%）
塔頂蒸気（エタノール8t.0wt%）

膜未透過蒸気（エタノール
99.2wt%）

上述の通り、本発明方法は、ガス状の凝縮性成分を膜入口部で毛管凝縮させて液状で膜内を移動させ、膜の出口部で再び蒸発してガス状で出て行く新しいタイプの膜を蒸留塔に組み合わせて用いることによつて、共沸混合物の分離を容易に行なうことができる。

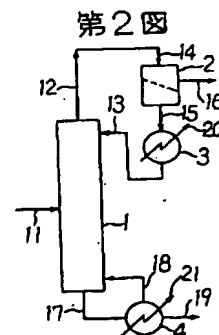
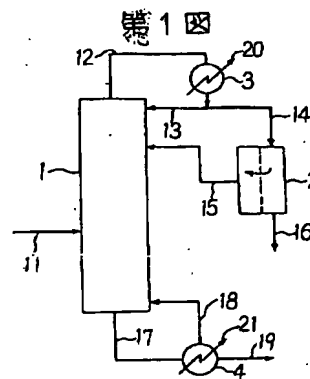
4. 図面の簡単な説明

第1図は、従来知られているペーパーバレーション法を用いて、水-エタノール系の分離、濃縮を行なうプロセスのフローシートである。

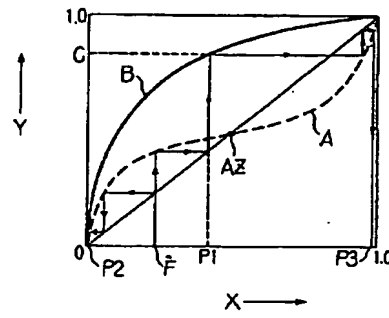
第2図は、本発明方法の一実施態様例を示すフローシートである。

第3図は、本発明方法の別の実施態様例を示すフローシートであり、第4図と第5図は、各々本発明方法の原理を、物性面・膜の分離特性面から説明するための図である。

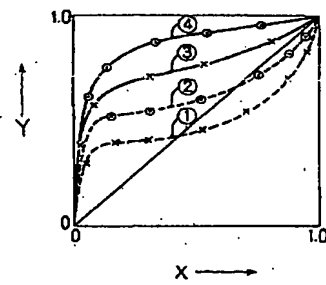
代理人 内 田 明



第4図



第5図



第3図

